

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : C08G 18/08, 18/66, C08F 283/00, C09D 175/06, C08G 18/12	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/24798 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Mai 2000 (04.05.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08132 (22) Internationales Anmeldedatum: 27. Oktober 1999 (27.10.99) (30) Prioritätsdaten: 198 49 702.4 28. Oktober 1998 (28.10.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SKW TROSTBERG AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Dr.-Albert-Frank-Strasse 32, D-83308 Trostberg (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): INGRISCH, Stefan [DE/DE]; Am Seefeld 4, D-83358 Seebuck (DE). MAIER, Alois [DE/DE]; Maderlechnerstrasse 7, D-84549 Engelsberg (DE). WINKELMANN, Herbert [DE/DE]; Bruck 3, D-84518 Garching (DE). WOLFERTSTETTER, Franz [DE/DE]; Pölsing 2, D-83349 Palling (DE). KERN, Alfred [DE/DE]; Ringstrasse 24, D-84558 Kirchweidach (DE). WEICHMANN, Josef [DE/DE]; Brandhub 2, D-84568 Pleiskirchen (DE). (74) Anwälte: WEICKMANN, H. usw.; Kopernikusstrasse 9, D-81679 München (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: HYBRID POLYURETHANE-POLYMER DISPERSION WITH HIGH FILM HARDNESS, METHOD FOR THE PRODUCTION AND THE USE THEREOF (54) Bezeichnung: POLYURETHAN-POLYMER-HYBRID-DISPERSION MIT HOHER FILMHÄRTE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG SOWIE DEREN VERWENDUNG (57) Abstract <p>The invention relates to hybrid polyurethane-polymer dispersion with high film hardness, characterized in that it contains the following conversion components: (A) 3 to 25 % by weight of a polyol consisting of (i) 2 to 20 % by weight of a high-molecular weight polyol; (ii) 0.5 to 5 % by weight of a low-molecular weight polyol; (iii) 0.5 to 3 % by weight of a low-molecular weight and anionically modifiable polyol; (B) 2 to 20 % by weight of a polyisocyanate; (C) optionally 0 to 6 % by weight of a solvent consisting of: (i) at least one organic solvent that is inert in relation to a polyisocyanate and/or (ii) a reactive thinner that is inert in relation to polyisocyanates; (D) 0.15 to 1.5 % by weight of a neutralizer; (E) 0.1 to 1 % by weight of a chain extender; (F) 5 to 40 % by weight of a monomer; (G) 0.01 to 1.5 % by weight of an initiator, the remainder consisting of water. The advantages provided by the hybrid polyurethane-polymer dispersion according to the invention such as great hardness and high flexibility of the crackless films, good resistance to chemicals, great stability of the dispersion over a wide pH range, good freeze-thaw stability and the utilization of cost-effective raw materials, are achieved in a simplified synthesis pathway without subsequent chemical cross-linking and with a low content in organic solvent (≤ 4 % by weight) and good filming properties at temperatures of $\geq +10^\circ \text{C}$.</p> (57) Zusammenfassung <p>Es wird eine Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit hoher Filmhärte beschrieben, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß sie die Umsetzungskomponenten: (A) 3 bis 25 Gew.-% einer Polyol-Komponente bestehend aus (i) 2 bis 20 Gew.-% einer höhermolekularen Polyol-Komponente; (ii) 0,5 bis 5 Gew.-% einer niedermolekularen Polyol-Komponente; (iii) 0,5 bis 3 Gew.-% einer niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyol-Komponente; (B) 2 bis 20 Gew.-% einer Polyisocyanat-Komponente; (C) gegebenenfalls 0 bis 6 Gew.-% einer Lösemittel-Komponente, bestehend aus (i) mindestens einem gegenüber Polyisocyanaten inerten organischen Lösemittel und/oder (ii) einem gegenüber Polyisocyanaten inerten Reaktivverdünner; (D) 0,15 bis 1,5 Gew.-% einer Neutralisations-Komponente; (E) 0,1 bis 1 Gew.-% einer Kettenverlängerungs-Komponente; (F) 5 bis 40 Gew.-% einr Monomer-Komponente; (G) 0,01 bis 1,5 Gew.-% einer Initiator-Komponente, sowie als Rest Wasser enthält. Die Vorteile der erfindungsgemäßen Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion, wie hohe Härte bei gleichzeitig hoher Flexibilität der rißfreien Filme, gute Chemikalienresistenz, große Stabilität der Dispersion in einem weiten pH-Bereich, gute Gefrier-Auftaustabilität und der Einsatz kostengünstiger Rohstoffe, werden in einem vereinfachten Syntheseweg, ohne nachträgliche chemische Vernetzung, bei zugleich niedrigem Gehalt an organischem Lösemittel (≤ 4 Gew.-%) und guter Verfilmung bei Temperaturen $\geq +10^\circ \text{C}$ erzielt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

**Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit hoher Filmhärte,
Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung**

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wäßrige Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit hoher Filmhärte bei niedriger Mindestfilmbildetemperatur (MFFT), ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung als
10 Bindemittel für ein- oder zweikomponentige Lacke, Versiegelungen, Verklebungen und Beschichtungen.

Beschichtungssysteme auf Basis von wäßrigen Polyurethan-Dispersionen und Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen haben aufgrund ihrer guten
15 Eigenschaften wie Haftung auf unterschiedlichen Substraten, Abriebfestigkeit sowie Flexibilität und Zähigkeit in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung erlangt. Die Herstellung von wäßrigen Polyurethanen ist seit vielen Jahren bekannt und wird in einer großen Zahl von Veröffentlichungen im Detail beschrieben, z.B. Houben-Weyl, Methoden
20 der organischen Chemie, Band E 20, Teil I, S. 1659-1681; D. Dieterich, Prog. Org. Coat. 1981, 9, 281-330; J. W. Rosthauser, K. Nachtkamp, Journal Of Coated Fabrics 1986, 16, 39-79; R. Arnoldus, Surf. Coat. 1990, 3 (Waterborne Coat.), 179-98.

25 Die im Vergleich zu Polyurethan-Dispersionen kostengünstigeren Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen eignen sich insbesondere zur Lackierung, Beschichtung, Versiegelung und Verklebung der Oberflächen von metallischen und mineralischen Substraten sowie von Holzwerkstoffen und Kunststoffen.

30

Die Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen stellen synergistische Kombinationen aus reinen Polyurethan-Dispersionen und reinen Kunststoff-

- 2 -

Dispersionen dar, deren Eigenschaftsprofil durch ein einfaches Abmischen der beiden Typen von Dispersionen nicht erreicht werden kann. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen basieren auf sich durchdringenden Netzwerken aus Polyurethan-Polymeren und Acrylat-Polymeren, die sowohl physikalisch als auch chemisch miteinander verknüpft sein können. Dieser Typ von Dispersionen erfordert spezielle Synthesemethoden. Reine Polyurethan-Dispersionen sind für zahlreiche bauchemische Anwendungen zu teuer. Daher werden in den Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen die vorteilhaften Eigenschaften der reinen Polyurethan-Dispersionen mit dem Kostenvorteil der reinen Kunststoff-Dispersionen vereint. Aus diesen Gründen gewinnen die kostengünstigeren Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen gegenüber herkömmlichen Polyurethan-Dispersionen in bauchemischen Anwendungen immer mehr an Bedeutung.

Auch im Hinblick auf die Einhaltung bestehender und zukünftiger Emissionsrichtlinien wurden in den letzten Jahren erhebliche Anstrengungen zur Entwicklung von wasserbasierenden Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen mit einem möglichst geringen Gehalt an flüchtigen organischen Lösemitteln (VOC, volatile organic compounds) unternommen. Diese lösemittelarmen (low VOC) oder lösemittelfreien (zero VOC) Produkte bieten sowohl ökologische als auch ökonomische Vorteile und entsprechen in ihrer Performance und ihren Materialeigenschaften bereits weitgehend konventionellen Polyurethan-Systemen.

In der Bauchemie werden aus Kostengründen insbesondere Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen mit hoher Filmhärte und guter Chemikalienresistenz gewünscht, die mit Hilfe von rationellen und zugleich universellen Herstellungsverfahren zugänglich gemacht werden können.

Die aus der einschlägigen Patentliteratur bekannten Hybrid-Systeme weisen noch eine Reihe von Nachteilen auf, die einen Ersatz von Polyurethan-Dispersionen in bestimmten Anwendungsgebieten einschränken.

- 3 -

So sind bekannte Herstellungsverfahren von Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen wie z.B. in den Schriften EP 0 649 865 A1, EP 0 657 483 A1, EP 0 742 239 A1 und US 5,521,246 beschrieben, bezüglich der synthetischen Verfahrensweise sehr aufwendig.

5

Aus der Patentanmeldung EP 0 649 865 A1 ist ein Verfahren bekannt, bei dem während der Polyol-Isocyanatreaktion ein Teil der Acrylat-Komponente zur Prepolymer-Lösung gegeben wird. Der zweite Teil der Acrylat-Komponente wird zu einem späteren Zeitpunkt zudosiert und der letzte Teil vor der Dispergierung zur Prepolymer-Lösung zugegeben.

10

Gemäß der Patentanmeldung EP 0 657 483 A1 wird die Acrylat-Komponente in mehreren Schritten bereits während der Polyurethan-Prepolymersynthese bei 70 °C zudosiert. Dem Polyurethan-Acrylat-Prepolymer wird dann vor der Dispergierung in Wasser nochmals ein Teil der Acrylat-Komponente zugefügt und die Initiator-Komponente anschließend bei 80 °C in organischem Lösemittel gelöst oder in Substanz zugegeben.

15

In der US-Patentschrift 5,521,246 wird ein ähnliches Verfahren beschrieben, bei dem die Acrylat-Komponente ebenfalls während der Polyurethan-Prepolymersynthese bei 75 °C schrittweise zugegeben wird. Nach der Neutralisation bei 25 °C und der Dispergierung in Wasser wird die Initiator-Komponente, gelöst in N-Methylpyrrolidon, zugeführt. Anschließend erst erfolgt die Kettenverlängerung mit Ethylendiamin und der letzte Teil der Acrylat-Komponente wird zur Dispersion zugegeben. Die Polymerisation wird für 2 bis 3 Stunden bei einer Temperatur von 65°C durchgeführt. Veröffentlichungen zur Polymerisation von Acrylaten mit 2,2'-Azoisobutyronitril belegen, daß diese Bedingungen für eine vollständige Monomerumsetzung unzureichend sind.

20

25

30

Wie in der EP 0 742 239 A1 und der EP 0 668 300 A1 offenbart, sind oft zusätzliche Emulgatoren (Surfactants) notwendig, um eine ausreichende

- 4 -

Stabilität der Polyurethan-Mizellen während der Polymerisation zu gewährleisten.

Hohe Filmhärten von Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen wie in den Patentanmeldungen EP 0 657 483 A1 und EP 0 668 300 A1 beschrieben, werden bisher durch komplizierte Syntheseverfahren, durch chemische Nachvernetzung der Dispersionen mit entsprechenden Reagenzien erzielt oder wie in WO 93/24551 beschrieben durch fettsäuremodifizierte Polyesterpolyole. Aus der EP 0 745 625 A1 ist z. B. eine Polyurethan-Dispersion bekannt, bei der Bis-Aldimine, die im Gleichgewicht mit den entsprechenden Bis-Enaminen stehen, über Aminogruppen in Polyurethan-Prepolymere eingebaut werden und dadurch die Filmhärte der resultierenden Polyurethan-Dispersionen erhöht wird. Hohe Filmhärten werden in den genannten Druckschriften zudem oft nur mit Hybrid-Dispersionen erzielt, die aufgrund ihrer aufwendigen Synthese relativ große Mengen organischer Lösemittel (≥ 10 Gew.-%) enthalten und eine Mindestfilmbildetemperatur von ≥ 20 °C aufweisen.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es, eine lösemittelarme Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit hoher Filmhärte und guter Chemikalienresistenz bei niedriger Mindestfilmbildetemperatur zu entwickeln, welche die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist und zugleich auf einem einfachen Syntheseweg kostengünstig hergestellt werden kann.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß eine wässrige Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit hoher Filmhärte bereitgestellt wird, die erhältlich ist durch Reaktion der nachfolgend genannten Umsetzungskomponenten (A) bis (G). Die Dispersion enthält somit als Umsetzungskomponenten

- (A) 3 bis 25 Gew.-% einer Polyol-Komponente bestehend aus
- (i) 2 bis 20 Gew.-% eines hochmolekularen Polyols mit zwei oder mehr gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen und einer Molmasse von 500 bis 4000 Dalton,
 - 5 (ii) 0,5 bis 5 Gew.-% eines niedermolekularen Polyols mit zwei oder mehr gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen und einer Molmasse von 50 bis 500 Dalton,
 - 10 (iii) 0,5 bis 3 Gew.-% eines niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyols mit zwei oder mehr gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen sowie einer oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten inerten Carboxylgruppen und einer Molmasse von 100 bis 200 Dalton,
- (B) 2 bis 20 Gew.-% einer Polyisocyanat-Komponente bestehend aus
- 15 einem oder mehreren Polyisocyanaten, Polyisocyanat-Homologen oder Polyisocyanat-Derivaten mit zwei oder mehreren aliphatischen und/oder aromatischen Isocyanatgruppen,
- (C) gegebenenfalls 0 bis 6 Gew.-% einer Lösemittel-Komponente bestehend aus
- 20 (i) mindestens einem gegenüber Polyisocyanaten inerten organischen Lösemittel, das nach der Herstellung der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion in dieser verbleiben oder durch Destillation ganz oder teilweise entfernt werden kann, und/oder
 - 25 (ii) mindestens einem gegenüber Polyisocyanaten inerten Reaktivverdünner bestehend aus mindestens einer gegenüber Polyisocyanaten inerten organischen Verbindung mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen,
- (D) 0,15 bis 1,5 Gew.-% einer Neutralisations-Komponente bestehend aus mindestens einer anorganischen oder organischen Base,
- 30 (E) 0,1 bis 1 Gew.-% einer Kettenverlängerungs-Komponente bestehend aus einem oder mehreren Polyaminen mit zwei oder mehr gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Aminogruppen,

- 6 -

(F) 5 bis 40 Gew.-% einer Monomer-Komponente bestehend aus einem oder mehreren Monomeren mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen,

(G) 0,01 bis 1,5 Gew.-% einer Initiator-Komponente bestehend aus mindestens einem lipophilen Radikal-Initiator, der vorzugsweise bei einer Zerfallstemperatur innerhalb des Bereichs von 40 bis 120 °C eine Halbwertszeit von einer Stunde aufweist,

sowie als Rest Wasser.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß die erfindungsgemäße Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion sehr gute anwendungstechnische Eigenschaften wie hohe Filmhärte und Chemikalienresistenz sowie eine ausgezeichnete Stabilität der Dispersion und Gefrier-/Auftaustabilität besitzt.

Die Polykomponente (A) zum Aufbau der erfindungsgemäß vorgeschlagenen Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit einem Anteil von vorzugsweise 2 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (G) mit Wasser, besteht aus den drei Einzelkomponenten (A) (i), (A) (ii) und (A) (iii).

Die Komponente (A) (i) mit einem Anteil von vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (G) mit Wasser besteht aus mindestens einem höhermolekularen Polyol mit zwei oder mehr gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen und einer mittleren Molmasse (Zahlenmittel M_n) von 500 bis 4 000 Dalton. Dabei kann es sich um polymere Polyole wie Polyalkylenglykole, aliphatische und/oder aromatische Polyester, Polycaprolactone, Polycarbonate, Makromonomere, Telechele oder Epoxid-Harze oder Gemische daraus handeln. Polyalkylenglykole werden aus Monomeren wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran durch Polymerisation in Gegenwart von Bortrifluorid oder durch Polyaddition an Starter-Verbindungen mit reaktiven Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Amine oder Bisphenol A

- 7 -

erhalten. Dabei können auch Gemische der Monomeren gleichzeitig oder nacheinander eingesetzt werden. Als geeignete Polyalkylenglykole können bspw. Polyethylenglykole, Polypropylenglykole (z.B. Voranol-Typen der Fa. Dow), gemischte Polyglykole auf Basis Ethylenoxid und Propylenoxid sowie

5 Polytetramethylenglykole bzw. Polytetrahydrofurane (z.B. PolyTHF 2000 der Fa. BASF) verwendet werden. Aliphatische und/oder aromatische Polyester-Polyole werden durch Polykondensationsreaktion und/oder Polyadditionsreaktion aus zwei- oder mehrwertigen Alkoholen und zwei- oder mehrwertigen Carbonsäuren, Carbonsäureanhydriden oder

10 Carbonsäureestern erhalten. Als geeignete aliphatische oder aromatische Polyester können bspw. Kondensate auf Basis von 1,2-Ethandiol (Ethylenglykol), 1,4-Butandiol (1,4-Butylenglykol), 1,6-Hexandiol (1,6-Hexamethylenglykol) und 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (Neopentylglykol) sowie 1,6-Hexandisäure (Adipinsäure) und 1,3-Benzoldicarbonsäure

15 (Isophthalsäure) (z.B. Bester-Typen der Fa. Poliolchimica) eingesetzt werden. Polycaprolactone (z.B. Capa-Typen der Fa. Solvay Interlox) und Polycarbonate (z.B. Desmophen C 200 der Fa. Bayer) sind ebenfalls zur Gruppe der Polyester zugehörig. Erstere werden durch Umsetzung von Phosgen bzw. aliphatischen oder aromatischen Carbonaten, wie bspw.

20 Diphenylcarbonat oder Diethylcarbonat, mit zwei- oder mehrwertigen Alkoholen erhalten. Letztere werden durch Polyaddition von Lactonen, wie bspw. ϵ -Caprolacton, an Starter-Verbindungen mit reaktiven Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Amine oder Bisphenol A hergestellt. Denkbar sind auch synthetische Kombinationen von Polyestern,

25 Polycaprolactonen und Polycarbonaten. Ebenfalls geeignet sind Makromonomere, Telechele oder Epoxid-Harze. Bei den Makromonomeren und Telechelen handelt es sich um Polyhydroxyolefine, wie bspw, α - ω -Dihydroxypolybutadiene, α - β -Dihydroxy(meth)acrylsäureester, α - ω -Dihydroxy(meth)acrylsäureester oder α - ω -Dihydroxypolysiloxane. Bei den

30 Epoxid-Harzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Bisphenol-A-diglycidethers (BADGE). Bevorzugt werden lineare difunktionelle aliphatische oder aromatische Polyester-Polyole mit einer mittleren Molekularmasse

- 8 -

(Zahlenmittel M_n) von 1 000 bis 4 000 Dalton und insbesondere 1000 bis 3000 Dalton. Besonders bevorzugt werden difunktionelle lineare Polyesterpolyole auf Basis von Adipinsäure, 1,4-Butylenglykol und Ethylenglykol eingesetzt.

5

Die Komponente (A) (ii) mit einem Anteil von vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (G) mit Wasser besteht aus mindestens einem niedermolekularen Polyol mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen und einer Molmasse von 50 bis 500 Dalton. Als geeignete niedermolekulare Polyole können bspw. 1,2-Ethandiol (Ethylenglykol), 1,2-Propandiol (1,2-Propylenglykol), 1,3-Propandiol (1,3-Propylenglykol), 1,4-Butandiol (1,4-Butylenglykol), 1,6-Hexandiol (1,6-Hexamethylenglykol), 2-Methyl-1,3-propandiol (Handelsname MPDiol Glycol® der Fa. Arco Chemical), 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (Neopentylglykol), 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan (Cyclohexandimethanol), 1,2,3-Propantriol (Glycerol), 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propanol (Trimethylolethan), 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol (Trimethylolpropan), 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol (Pentaerythrit) eingesetzt werden. Bevorzugt werden 1,4-Butylenglykol oder 1,4-Butylenglykol in Kombination mit Trimethylolpropan eingesetzt.

10

15

20

Die Komponente (A) (iii) mit einem Anteil von vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (G) mit Wasser besteht aus mindestens einem niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyol mit zwei oder mehr gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen und einer oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten inerten Carboxylgruppen, die in Gegenwart von Basen ganz oder teilweise in Carboxylatgruppen überführt werden können. Als niedermolekulare und anionisch modifizierbare Polyole mit einer Molekularmasse von 100 bis 200 Dalton können bspw. 2-Hydroxymethyl-3-hydroxypropansäure (Dimethylolessigsäure), 2-Hydroxymethyl-2-methyl-3-

25

30

- 9 -

hydroxypropansäure(Dimethylolpropionsäure), 2-Hydroxymethyl-2-ethyl-3-hydroxypropansäure(Dimethylolbuttersäure), 2-Hydroxymethyl-2-propyl-3-hydroxypropansäure (Dimethylolvaleriansäure), Citronensäure, Weinsäure eingesetzt werden. Bevorzugt werden Bishydroxyalkancarbonsäuren eingesetzt und vorzugsweise 2-Hydroxymethyl-2-methyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylolpropionsäure (Handelsname DMPA® der Fa. Mallinckrodt).

Die Polyisocyanat-Komponente (B) mit einem Anteil von vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (G) mit Wasser besteht aus mindestens einem Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-Homologen mit zwei oder mehr aliphatischen und/oder aromatischen Isocyanatgruppen. Geeignet sind insbesondere die in der Polyurethan-Chemie hinreichend bekannten Polyisocyanate oder Kombinationen daraus. Als geeignete aliphatische Polyisocyanate können bspw. 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI), Bis-(4-isocyanatocyclo-hexyl)-methan (H₁₂MDI), 1,3-Bis-(1-isocyanato-1-methyl-ethyl)-benzol (m-TMXDI) bzw. technische Isomerengemische der einzelnen aromatischen Polyisocyanate eingesetzt werden. Als geeignete aromatische Polyisocyanate können beispielsweise 2,4-Diisocyanatotoluol (TDI), Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan (MDI) und ggf. dessen höhere Homologe (Polymeric MDI) bzw. technische Isomerengemische der einzelnen aromatischen Polyisocyanate eingesetzt werden. Weiterhin sind auch die sogenannten "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Bis-(4-isocyanatocyclo-hexyl)-methan (H₁₂MDI), 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI) grundsätzlich geeignet. Der Begriff "Lackpolyisocyanate" kennzeichnet Allophanat-, Biuret-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretidion- oder Urethangruppen aufweisende Derivate dieser Diisocyanate, bei denen der Restgehalt an monomeren Diisocyanaten dem Stand der Technik entsprechend auf ein Minimum reduziert wurde. Daneben können auch noch modifizierte Polyisocyanate eingesetzt werden, die

- 10 -

beispielsweise durch hydrophile Modifizierung von "Lackpolyisocyanaten" auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) zugänglich sind. Die aliphatischen Polyisocyanate sind gegenüber den aromatischen Polyisocyanaten zu bevorzugen. Weiterhin werden Polyisocyanate mit Isocyanatgruppen unterschiedlicher Reaktivität bevorzugt. Insbesondere wird Isophorondiisocyanat bzw. 1-Isocyanato-5-isocyanato-methyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan bzw. dessen technische Isomerengemische eingesetzt.

Die fakultativ vorhandene Solvens-Komponente (C) (i) mit einem Anteil von vorzugsweise bis 6 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (G) mit Wasser besteht aus mindestens einem gegenüber Polyisocyanaten inerten und vorzugsweise mit Wasser ganz oder teilweise mischbaren Solvens, das nach der Herstellung in der Polyurethan-Dispersion verbleiben oder durch Destillation ganz oder teilweise entfernt werden kann. Geeignete Solventien sind beispielsweise hochsiedende und hydrophile organische Lösemittel wie N-Methylpyrrolidon, Diethylenglykol-dimethylether, Dipropylenglykoldimethylether (Proglyde DMM® der Fa. Dow), niedrigsiedende Lösemittel wie Aceton, Butanon oder beliebige Gemische daraus. Bevorzugt wird ein hochsiedendes und hydrophiles Lösemittel wie N-Methylpyrrolidon eingesetzt, das nach der Herstellung in der Dispersion verbleibt und als Koaleszenzhilfsmittel fungieren kann.

Die fakultativ vorhandene Solvens-Komponente (C) (ii) mit einem Anteil von vorzugsweise bis 6 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (G) mit Wasser ist aus mindestens einem, gegenüber Polyisocyanaten inerten Reaktivverdünner, zusammengesetzt, bestehend aus mindestens einer gegenüber Polyisocyanaten inerten organischen Verbindung (wie z. B. Polyethylenglykol), die eine oder mehrere radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen enthält. Geeignete Solventien sind beispielsweise Derivate der Acrylsäure wie Methoxypolyethylenglykolmethacrylate, Polyethylenglykoldimethacrylate, Methylmethacrylat,

- 11 -

n-Butylacrylat, Methylacrylat, Acetoacetoxyethylmethacrylat, oder Polyethylenglykolmethylvinylether, N-Vinylimidazol und N-Vinylpyrrolidon. Bevorzugt werden Methoxypolyethylenglykolmethacrylate mit 2 bis 20 Ethylenglykoleinheiten und Methacrylate eingesetzt.

5 Die Neutralisations-Komponente (D) mit einem Anteil von vorzugsweise 0,15 bis 1,5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (G) mit Wasser besteht aus einer oder mehreren anorganischen und/oder organischen Base(n), die zur vollständigen oder teilweisen
10 Neutralisation von Carboxylgruppen der Komponente (A)(ii) dienen. Als geeignete Basen können tertiäre Amine wie N,N-Dimethylethanolamin, N-Methyldiethanolamin, N-Methyldiisopropanolamin, Dimethylisopropanolamin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, Triethanolamin, Triethylamin, Triisopropylamin, Ammoniak oder Alkalihydroxide wie Lithiumhydroxid,
15 Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid verwendet werden. Bevorzugt werden tertiäre Amine und insbesondere Triethylamin eingesetzt.

Mit der Neutralisations-Komponente (D) wird vor und/oder während der Dispergierung eine direkte und/oder indirekte Neutralisation, d.h. eine
20 anionische Modifizierung der Polyurethan-Prepolymere vorgenommen. Bei der Neutralisation werden aus den Carboxylgruppen Carboxylatgruppen gebildet, die zur anionischen Modifizierung der Polyurethan-Dispersion und Polyurethan-Basis-Dispersion und der daraus hergestellten Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion dienen.

25 Die Kettenverlängerungs-Komponente (E) mit einem Anteil von vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (G) mit Wasser besteht aus mindestens einem Polyamin mit zwei oder mehr gegenüber Polyisocyanaten reaktiven
30 Aminogruppen. Geeignete Polyamine sind beispielsweise Adipinsäuredihydrazid, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentin, Pentaethylenhexamin, Dipropylentriamin,

- 12 -

Hexamethyldiamin, Hydrazin, Isophorondiamin, N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethanol, Addukte aus Salzen der 2-Acrylamido-2-methylpropan-1-sulfonsäure (AMPS) und Ethylendiamin oder beliebige Kombinationen dieser Polyamine. Bevorzugt werden difunktionelle primäre Amine und insbesondere 1,2-Diaminoethan (Ethylendiamin) eingesetzt. Die Kettenverlängerung der Polyurethan-Prepolymer-Dispersion führt zum Aufbau der Molekularmasse innerhalb der Mizellen und zur Bildung einer Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion hoher Molekularmasse. Die reaktiven Isocyanatgruppen reagieren dabei mit der Kettenverlängerungs-Komponente wesentlich rascher als mit Wasser. Die Isocyanatgruppen der Polyurethan-Prepolymere werden dabei in Harnstoffgruppen überführt. Im Anschluß werden eventuell noch vorhandene freie Isocyanatgruppen mit Wasser vollständig kettenverlängert. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Komponente (E) 20 bis 80 Gew.-%, insbesondere 50 Gew.-%, an Dispergiermedium (Wasser).

Der Feststoffgehalt des Polyurethan-Polymers bestehend aus den Komponenten (A) bis (E) beträgt vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, insbesondere 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zunächst hergestellten Polyurethan-Basis-Dispersion. Die Mizellen des Polyurethan-Polymers besitzen eine bevorzugte mittlere Teilchengröße von 50 bis 500 nm, insbesondere 100 bis 200 nm. Außerdem weist das Polyurethan-Polymer eine mittlere Molmasse von vorzugsweise 25 000 bis 100 000 Dalton auf.

Die Monomerkomponente (F) mit einem Anteil von vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (G) mit Wasser besteht aus einem oder mehreren Monomeren mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen. Geeignete Monomere sind beispielsweise Derivate der Acrylsäure wie Methacrylsäure, Methacrylsäureanhydrid, Methacrylnitril, Methacrylamid, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, i-Butylmethacrylat, n-Hexylmeth-

- 13 -

acrylat, Cyclohexylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Benzylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, 2-Dimethylaminoethylmethacrylat, Ethyltriglykolmethacrylat, 5 Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Methacrylsäureanhydrid, Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, Polyethylenglykol-400-dimethacrylat, 1,3-Butandioldimethacrylat, 1,4-Butandioldimethacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, Methylacrylat, n-10 Butylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, Acrylsäure, Acetoacetoxyethylmethacrylat, Acrylamid, N-Butoxymethyl-methacrylamid, N-Isobutoxymethylmethacrylamid, 2-Acrylamido-2-methylpropan-1-sulfonsäure (AMPS), Methoxypolyethylenglykolmeth-acrylate, Methoxypolyethylenglykolacrylate, Polyethylenglykoldimeth-acrylate oder 15 Styrol-Derivate wie Styrol, Methylstyrol, Ethylstyrol. Bevorzugt werden Acrylsäure (Propensäure) und deren Derivate und/oder Methacrylsäure (2-Methylpropensäure) und deren Derivate und/oder Styrol und dessen Derivate eingesetzt, z.B. Gemische aus Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und Styrol. Bevorzugt werden auch Kombinationen von 75 bis 85 Gew.-% Methyl-20 methacrylat, 5 bis 15 Gew.-% n-Butylacrylat und ggf. bis zu 20 Gew.-% weiteren Monomeren, besonders bevorzugt Kombinationen aus 85 Gew.-% Methylmethacrylat und 15 Gew.-% n-Butylacrylat oder aus 75 Gew.-% Methylmethacrylat, 15 Gew.-% n-Butylacrylat und 10 Gew.-% Styrol, eingesetzt.

25

Die Initiatorkomponente (G) mit einem Anteil von vorzugsweise 0,01 bis 1,5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (G) mit Wasser besteht aus mindestens einem lipophilen Radikal-Initiator, der vorzugsweise bei einer Zerfallstemperatur innerhalb des Bereichs von 40 bis 120°C eine Halbwertszeit von einer Stunde aufweist, d.h. innerhalb des 30 Bereichs von 40 bis 120°C existiert eine Temperatur, bei der der verwendete Initiator zu 50% innerhalb einer Stunde zerfällt. Geeignete

- 14 -

Initiatoren sind beispielsweise Peroxidinitiatoren wie Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, tert. Amylperoxyneodecanoat, tert. Butylperoxyneodecanoat, tert. Butylperoxypivalat, 2,5-Dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexan, tert. Amylperoxy-2-ethylhexanoat, tert. Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert. Amylperoxybenzoat, tert. Butylperoxybenzoat, Persulfat-Initiatoren wie Ammoniumperoxodisulfat, Natriumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat, Azo-Initiatoren wie 2,2'-Azobis(2-cyclopropylpropionitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril), 1,1'-Azobis(cyclohexan-1-carbonitril). Bevorzugt werden Radikal-Initiatoren mit einer oder mehreren Azo- oder Peroxogruppen, die bei einer Zerfallstemperatur von 70 bis 90°C eine Halbwertszeit von einer Stunde aufweisen, eingesetzt. Besonders bevorzugt wird 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) bzw. 2,2'-Azoisobutyronitril eingesetzt.

Der Feststoffgehalt in der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion aus den Komponenten (A) bis (G) mit Wasser beträgt vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion. Hierbei liegt das Verhältnis der anteiligen Festkörpergehalte aus Polyurethan-Harz und Polymer-Harz insbesondere bei 20 bis 80 zu 80 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise bei 40 bis 60 zu 60 bis 40 Gew.-%, und besonders bevorzugt bei 50 zu 50 Gew.-%.

Die mittleren Partikelgrößen der Mizellen des Polyurethan-Hybrid-Polymers betragen vorzugsweise 50 bis 500 nm, insbesondere 50 bis 250 nm. Das Polyurethan-Hybrid-Polymer besitzt eine bevorzugte mittlere Molmasse von 25 000 bis 250 000 Dalton.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion, dadurch

- 15 -

gekennzeichnet, daß in der Reaktionsstufe (a) zunächst eine Polyurethan-Basis-Dispersion hergestellt wird, wobei

- 5 (a1) die Polyol-Komponenten (A) (i), (A) (ii) und (A) (iii) mit der Polyisocyanat-Komponente (B) gegebenenfalls in Gegenwart der Lösemittel-Komponente (C) und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators zu einem Polyurethan-Prepolymer umgesetzt werden,
- (a2) das Polyurethan-Prepolymer aus Stufe (a1) in das Dispergiermedium Wasser überführt und mit der Neutralisations-Komponente (D) direkt oder indirekt neutralisiert wird, und anschließend
- 10 (a3) die Polyurethan-Prepolymer-Dispersion aus Stufe (a2) mit der Kettenverlängerungs-Komponente (E), die in vor der Zugabe entnommenen Anteilen des Dispergiermediums gelöst worden ist, umgesetzt wird,

und dann in der Reaktionsstufe (b) eine Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion hergestellt wird, indem

- 15 (b1) die Polyurethan-Basis-Dispersion aus Stufe (a3) mit einem vorgefertigten Gemisch aus der Monomer-Komponente (F) und der Initiator-Komponente (G) versetzt wird und anschließend
- (b2) durch den thermischen Zerfall der Komponente (G) eine radikalische Polymerisation der Komponente (F) innerhalb der Mizellen der
- 20 Polyurethan-Basis-Dispersion durchgeführt wird.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion wird unter Anwendung der in der Polyurethanchemie üblichen

25 Techniken in der Reaktionsstufe (a) eine Polyurethan-Basis-Dispersion mit Hilfe eines Prepolymer-Mixing-Process hergestellt. Dazu werden im Verfahrensschritt (a1) vorzugsweise 3 bis 25 Gew.-% der höhermolekularen Polyol-Komponente (A) (i), vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% der niedermolekularen Polyol-Komponente (A) (ii) sowie vorzugsweise 0,5 bis

30 3 Gew.-% des niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyols (A) (iii) mit vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% der Polyisocyanat-Komponente (B), gegebenenfalls in Gegenwart von 0 bis 6 Gew.-% der Lösemittel-

- 16 -

Komponente (C), bei einer Temperatur von vorzugsweise 60 bis 120°C, besonders bevorzugt 80 bis 100 °C, zu einem Polyurethan-Prepolymer umgesetzt. Hierbei beträgt das NCO/OH - Equivalent-Verhältnis der Komponenten (A) und (B) vorzugsweise 1,2 bis 2,0, besonders bevorzugt 1,4 bis 1,8. Das Polyurethan-Prepolymer kann gegebenenfalls in Gegenwart
5 von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Komponenten (A), (B) und (C) eines für Polyadditionsreaktionen an Polyisocyanaten üblichen Katalysators hergestellt werden.

10 Das erhaltene Polyurethan-Prepolymer aus Stufe (a1) wird im Verfahrensschritt (a2) in das Dispergiermedium Wasser überführt, das für eine indirekte Neutralisation vorzugsweise die Neutralisations-Komponente (D) enthält. Dabei wird das Prepolymer vorzugsweise bei einer Temperatur von 30 bis 60 °C, insbesondere 30 bis 50 °C, in das Dispergiermedium
15 Wasser überführt, das dann vorzugsweise 0,15 bis 1,5 Gew.-% der zur Neutralisation erforderlichen Komponente (D) enthält. Im Falle einer direkten Neutralisation kann die Neutralisations-Komponente (D) jedoch bereits nach Reaktionsstufe (a1) in das Polyurethan-Prepolymer eingebracht werden. Die Neutralisations-Komponente wird vorzugsweise in einer solchen Menge
20 zugegeben, daß der Neutralisationsgrad bezogen auf die freien Carboxylgruppen des Polyurethan-Prepolymers bei 70 bis 100 Equivalent-%, insbesondere bei 90 und 100 Equivalent-%, liegt.

Anschließend wird in der Verfahrensstufe (a3) die Polyurethan-Prepolymer-Dispersion aus Stufe (a2) mit vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-% der zur Kettenverlängerung erforderlichen Komponente (E), die vorzugsweise in
25 gelöster Form vorliegt, z.B. gelöst in vor der Zugabe entnommenen Anteilen des Dispergiermediums, bei Temperaturen von vorzugsweise 20 bis 60 °C, insbesondere 30 bis 50 °C, umgesetzt, wobei die Komponente (E) vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-%, insbesondere 50 Gew.-% an
30 Dispergiermedium enthält. Die Kettenverlängerungs-Komponente (E) wird vorzugsweise in einer solchen Menge eingesetzt, daß der

- 17 -

Kettenverlängerungsgrad bezogen auf die freien Isocyanatgruppen des Polyurethan-Prepolymers bei 50 bis 100 Equivalent-%, insbesondere bei 60 bis 90 Equivalent-%, liegt.

5 Die im Verfahrensschritt (a3) erhaltene Polyurethan-Basis-Dispersion dient sodann zur Herstellung der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion in Stufe (b). Dabei wird im Verfahrensschritt (b1) die Polyurethan-Basis-Dispersion aus Stufe (a3) mit einem vorgefertigten Gemisch aus vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% der Monomer-Komponente (F) und vorzugsweise 0,01 bis 1,5
10 Gew.-% der Initiator-Komponente (G) bei einer Temperatur von vorzugsweise 15 bis 35 °C, insbesondere 20 bis 30 °C, versetzt. Anschließend wird im Verfahrensschritt (b2) die Dispersion erwärmt und durch den thermischen Zerfall der Komponente (G) eine radikalische Polymerisation der Komponente (F) innerhalb der Mizellen der Polyurethan-Basis-Dispersion durchgeführt. Die Durchführung der Reaktionsstufe (b2)
15 erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur, die innerhalb eines Bereichs von ± 10 °C bezogen auf die Temperatur liegt, bei der die Komponente (G) eine Halbwertszeit von 1 Stunde aufweist. Bei Verwendung von 2,2'-Azobisisobutyronitril bzw. 2,2'-Azobis(2-methyl-propionitril) als Komponente (G) wird
20 die Reaktionsstufe (b2) vorzugsweise bei einer Temperatur von 80 ± 10 °C durchgeführt. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Initiator/Monomer-Molverhältnis der Komponenten (F) und (G) im Bereich von 0,001 bis 0,05 mol-%, vorzugsweise auf 0,008 mol-%, eingestellt. Nach beendeter Polymerisation wird die fertige Polyurethan-Polymer-Hybrid-
25 Dispersion abgekühlt und filtriert.

Der Vorteil dieser Herstellungsmethode liegt darin, daß Monomere und Initiator zusammen bei Raumtemperatur zugegeben werden können und daß für deren Stabilisierung in der Polyurethan-Dispersion keinerlei zusätzliche
30 Emulgatoren (Surfactants) notwendig sind. Die Ladungsdichte der Polyurethan-Mizellen ist ausreichend groß, um die Polymerisation der Monomere innerhalb der Mizellen ohne Emulgatoren - allein durch deren

- 18 -

Stabilität - zu gewährleisten. Die Stabilität der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Mizellen bleibt auch nach vollendeter Polymerisation über einen langen Zeitraum ohne weitere stabilisierende Zusätze erhalten. Erfahrungsgemäß werden bei Verwendung des Prepolymer-Mixing-Process geringe Mengen an Nebenprodukten gebildet, die in der Polyurethan-Dispersion nicht ausreichend stabilisiert werden und somit in Form von feinen Nadeln sedimentieren. Diese Nebenprodukte müssen über feine Filter aufwendig von der Dispersion abgetrennt werden. Eine Verdünnung des Kettenverlängerungsmittels mit Teilen des Dispergiermediums kann diesen Effekt überraschenderweise vollständig zurückdrängen.

Die erfindungsgemäße Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion ist im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Produkten verfahrenstechnisch weniger aufwendig, von der Stoffzusammensetzung viel unkomplizierter aufgebaut und stellt somit ein kostengünstiges Bindemittel für bauchemische Anwendungen dar, das in seiner Performance und seinen Materialeigenschaften kommerziell verfügbare Produkte erreicht oder übertrifft.

Die erfindungsgemäße Polyurethan-Dispersion eignet sich hervorragend als Bindemittel für ein- oder zweikomponentige Lacke, Versiegelungen, Verklebungen und Beschichtungen der Oberflächen von mineralischen Baustoffen, wie z. B. Beton, Holz und Holzwerkstoffen, Metall und Kunststoffen.

Die Vorteile der erfindungsgemäßen Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion, wie hohe Härte bei gleichzeitig hoher Flexibilität der rißfreien Filme, gute Chemikalienresistenz, große Stabilität der Dispersion in einem weiten pH-Bereich, gute Gefrier-Auftaustabilität und der Einsatz kostengünstiger Rohstoffe, werden in einem vereinfachten Syntheseweg, ohne nachträgliche chemische Vernetzung, bei zugleich niedrigem Gehalt an organischem

- 19 -

Lösemittel (≤ 4 Gew.-%) und guter Verfilmung bei Temperaturen $\geq +10^{\circ}\text{C}$ erzielt.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

5

Beispiel 1

Herstellung der Polyurethan-Basis-Dispersion

Variante A (ohne Trimethylolpropan)

10

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoffdeckung wurden 102,2 g Isophorondiisocyanat vorgelegt und mit der halben Menge eines vorgefertigten Polyol-Gemisches, bestehend aus 100,00 g eines Polyester-Polyols (Handelsname: B 42H der Fa. Poliolchimica), 15,00 g 1,4-Butandiol (Fa. Aldrich), 15,00 g Dimethylolpropionsäure (Handelsname: DMPA[®] der Fa. Mallinckrodt) und 50,00 g N-Methylpyrrolidon (Fa. Aldrich), versetzt. Die Mischung wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 bis 90 °C bis zum Abklingen der Exothermie gerührt. Nach der Zugabe der zweiten Hälfte des Polyol-Gemisches wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 bis 90 °C gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht wurde ($\text{NCO}/\text{OH} = 1,40$). Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt. Nach Abschluß der Polyadditionsreaktion wurde ein NCO-Gehalt von 3,91 Gew.-% (Theorie: 3,88 Gew.-%) gefunden.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

125

130

135

140

145

150

155

160

165

170

175

180

185

190

195

200

205

210

215

220

225

230

235

240

245

250

255

260

265

270

275

280

285

290

295

300

305

310

315

320

325

330

335

340

345

350

355

360

365

370

375

380

385

390

395

400

405

410

415

420

425

430

435

440

445

450

455

460

465

470

475

480

485

490

495

500

505

510

515

520

525

530

535

540

545

550

555

560

565

570

575

580

585

590

595

600

605

610

615

620

625

630

635

640

645

650

655

660

665

670

675

680

685

690

695

700

705

710

715

720

725

730

735

740

745

750

755

760

765

770

775

780

785

790

795

800

805

810

815

820

825

830

835

840

845

850

855

860

865

870

875

880

885

890

895

900

905

910

915

920

925

930

935

940

945

950

955

960

965

970

975

980

985

990

995

1000

1005

1010

1015

1020

1025

1030

1035

1040

1045

1050

1055

1060

1065

1070

1075

1080

1085

1090

1095

1100

1105

1110

1115

1120

1125

1130

1135

1140

1145

1150

1155

1160

1165

1170

1175

1180

1185

1190

1195

1200

1205

1210

1215

1220

1225

1230

1235

1240

1245

1250

1255

1260

1265

1270

1275

1280

1285

1290

1295

1300

1305

1310

1315

1320

1325

1330

1335

1340

1345

1350

1355

1360

1365

1370

1375

1380

1385

1390

1395

1400

1405

1410

1415

1420

1425

1430

1435

1440

1445

1450

1455

1460

1465

1470

1475

1480

1485

1490

1495

1500

1505

1510

1515

1520

1525

1530

1535

1540

1545

1550

1555

1560

1565

1570

1575

1580

1585

1590

1595

1600

1605

1610

1615

1620

1625

1630

1635

1640

1645

1650

1655

1660

1665

1670

1675

1680

1685

1690

1695

1700

1705

- 20 -

Aussehen	semitransluzent
Festkörpergehalt	35 Gew.-%
pH-Wert	7,30
Härte nach König	125 s (nach 7 Tagen Trocknung)
NMP-Gehalt (berechnet)	7,4 Gew.-%

5

Variante B (mit Trimethylolpropan)

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler,
 10 Thermometer und Stickstoffdeckung wurden 105,0 g Isophorondiisocyanat
 vorgelegt und mit der halben Menge eines vorgefertigten Polyol-Gemisches,
 bestehend aus 100,00 g eines Polyester-Polyols (Handelsname: B 42H der
 Fa. Poliolchimica), 15,00 g 1,4-Butandiol (Fa. Aldrich), 15,00 g
 Dimethylolpropionsäure (Handelsname: DMPA[®] der Fa. Mallinckrodt), 1,00
 15 g Trimethylolpropan (Fa. Aldrich) und 50,00 g N-Methylpyrrolidon (Fa.
 Aldrich), versetzt. Die Mischung wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 bis
 90°C bis zum Abklingen der Exothermie gerührt. Nach der Zugabe der
 zweiten Hälfte des Polyol-Gemisches wurde unter Stickstoffdeckung bei 80
 bis 90 °C gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht wurde (NCO/OH
 20 = 1,40). Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt. Nach
 Abschluß der Polyadditionsreaktion wurde ein NCO-Gehalt von 4,12 Gew.-
 % (Theorie: 3,66 Gew.-%) gefunden.

250,00 g des Prepolymers wurden dann unter intensivem Rühren in ein
 25 Gemisch aus 333,42 g demineralisiertem Wasser und 9,88 g Triethylamin
 (100 mol %) (indirekte Neutralisation) dispergiert. Zum Aufbau der
 Polyurethan-Dispersion wurde mit einem Gemisch aus 4,58 g Ethylendiamin
 (70 Equivalent-%) und 4,58 g demineralisiertem Wasser kettenverlängert.

30 Es wurde eine stabile Polyurethan-Dispersion mit folgender Charakteristik
 erhalten:

Variante C und D (analog der Vorgehensweise B)

	Variante B	Variante C	Variante D
5 Polyesterpolyol Bester 42 H (OH-Zahl: 56,1 mg KOH g ⁻¹)	100,00 g	100,00 g	100,00 g
1,4-Butandiol (BD14)	15,00 g	15,00 g	15,00 g
Trimethylolpropan (TMP)	1,00 g	1,50 g	15,00 g
Dimethylolpropionsäure (DMPA®)	15,00 g	15,00 g	15,00 g
N-Methylpyrrolidon (NMP)	50,00 g	50,00 g	50,00 g
10 Isophorondiisocyanat (IPIDI)	105,00 g	106,10 g	107,30 g
NCO/OH	1,40	1,40	1,40
Prepolymer	250,00 g	250,00 g	250,00 g
demineralisiertes Wasser	333,42 g	333,18 g	333,37 g
Triethylamin (TEA)	9,88 g	9,83 g	9,77 g
15 Ethylendiamin (EDA)	4,58 g	4,82 g	4,62 g
demin. Wasser für 1:1 Verd. mit EDA	4,58 g	4,82 g	4,63 g
NCO-Gehalt Theorie/Gefunden	3,88/4,12	3,98/3,85	4,00/3,70
Aussehen	semi-transluzent	semi-transluzent	semi-transluzent
20 Feststoffgehalt	35 Gew.-%	35 Gew.-%	35 Gew.-%
pH-Wert	7,30	7,25	7,28
Härte nach König (nach 7 Tagen) gemäß DIN 53 157	130 s	135 s	135 s

25 Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit hoher Härte

Für die Herstellung der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen wurde jeweils eine der unter Beispiel 1 vorgestellten Polyurethan-Dispersionen (Varianten A bis D) als Matrix für die Emulsionspolymerisation der

30 olefinischen Monomere verwendet.

- 22 -

Der Hybridisierungsschritt lief folgendermaßen ab:

Beispiel 2

5	1.	Polyurethan-Dispersion (Beispiel 1 A)	300,00 g
	2.	demineralisiertes Wasser	122,00 g
	3.	wässrige Ammoniak-Lösung (25 %-ig)	2,0 mL
	4.	n-Butylacrylat (BA)	15,75 g
	5.	Methylmethacrylat (MMA)	89,25 g
10	6.	2,2'-Azobutyronitril (AIBN)	1,33 g

Die Polyurethan-Dispersion (1) wurde im Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur vorgelegt und unter gleichmäßigem Rühren mit Wasser (2) verdünnt. Man fügte wässrige Ammoniak-Lösung (3) hinzu, bis ein pH-Wert von ca. 8,0 erreicht war. n-Butylacrylat (4), Methylmethacrylat (5) und 2,2'-Azobutyronitril (6) wurden separat in einem Gefäß bei Raumtemperatur gut vermischt und binnen 90 bis 120 min der Polyurethan-Dispersion hinzugefügt. Nach vollständiger Zugabe der Monomer-Initiator-Lösung wurde die Dispersion auf 80 bis 82 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 5 Stunden gehalten. Anschließend wurde die Dispersion auf 25 °C abgekühlt und durch ein Filter (Porengröße 80 µm) filtriert. Es wurde eine feinteilige opake Hybrid-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 39 Gew.-% erhalten.

25 Beispiel 3

Der Hybridisierungsschritt lief analog zu der in Beispiel 2 beschriebenen Verfahrensweise ab. Die verwendeten Substanzen sind in nachstehender Tabelle aufgeführt:

- 23 -

1.	Polyurethan-Dispersion (Beispiel 1 B)	300,00 g
2.	demineralisiertes Wasser	122,00 g
3.	wässrige Ammoniak-Lösung (25 %-ig)	2,0 mL
4.	n-Butylacrylat (BA)	15,75 g
5.	Methylmethacrylat (MMA)	89,25 g
6.	2,2'-Azoisobutyronitril (AIBN)	1,33 g

Beispiel 4

Der Hybridisierungsschritt lief analog zu der in Beispiel 2 beschriebenen
Verfahrensweise ab. Die verwendeten Substanzen sind in nachstehender
Tabelle aufgeführt:

1.	Polyurethan-Dispersion (Beispiel 1 B)	300,00 g
2.	demineralisiertes Wasser	122,00 g
3.	wässrige Ammoniak-Lösung (25 %-ig)	2,0 mL
4.	n-Butylacrylat (BA)	15,75 g
5.	Methylmethacrylat (MMA)	78,75 g
6.	Styrol	10,50 g
7.	2,2'-Azoisobutyronitril (AIBN)	1,33 g

Beispiel 5

Der Hybridisierungsschritt lief analog zu der in Beispiel 2 beschriebenen
Verfahrensweise ab. Die verwendeten Substanzen sind in nachstehender
Tabelle aufgeführt:

- 24 -

1.	Polyurethan-Dispersion (Beispiel 1 C)	300,00 g
2.	demineralisiertes Wasser	122,00 g
3.	wässrige Ammoniak-Lösung (25 %-ig)	2,0 mL
4.	n-Butylacrylat (BA)	8,40 g
5.	Methylmethacrylat (MMA)	96,6 g
6.	2,2'-Azobutyronitril (AIBN)	1,35 g

Beispiel 6

Der Hybridisierungsschritt lief analog zu der in Beispiel 2 beschriebenen
 10 Verfahrensweise ab. Die verwendeten Substanzen sind in nachstehender
 Tabelle aufgeführt:

1.	Polyurethan-Dispersion (Beispiel 1 C)	300,00 g
2.	demineralisiertes Wasser	122,00 g
3.	wässrige Ammoniak-Lösung (25 %-ig)	2,0 mL
4.	n-Butylacrylat (BA)	15,75 g
5.	Methylmethacrylat (MMA)	89,25 g
6.	2,2'-Azobutyronitril (AIBN)	1,33 g

Beispiel 7

Der Hybridisierungsschritt lief analog zu der in Beispiel 2 beschriebenen
 20 Verfahrensweise ab. Die verwendeten Substanzen sind in nachstehender
 Tabelle aufgeführt:

- 25 -

1.	Polyurethan-Dispersion (Beispiel 1 B)	300,00 g
2.	demineralisiertes Wasser	122,00 g
3.	wässrige Ammoniak-Lösung (25 %-ig)	2,0 mL
4.	n-Butylacrylat (BA)	10,50 g
5.	Methylmethacrylat (MMA)	84,00 g
6.	Styrol	10,50 g
7.	2,2'-Azoisobutyronitril (AIBN)	1,34 g

Beispiel 8

- 10 Der Hybridisierungsschritt lief analog zu der in Beispiel 2 beschriebenen
Verfahrensweise ab. Die verwendeten Substanzen sind in nachstehender
Tabelle aufgeführt:

1.	Polyurethan-Dispersion (Beispiel 1 D)	300,00 g
2.	demineralisiertes Wasser	122,00 g
3.	wässrige Ammoniak-Lösung (25 %-ig)	2,0 mL
4.	n-Butylacrylat (BA)	15,75 g
5.	Methylmethacrylat (MMA)	89,25 g
6.	2,2'-Azoisobutyronitril (AIBN)	1,33 g

Die Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen hatten folgende Charakteristika:

	Aussehen	Festkörpergehalt (Gew.-%)	Viskosität (mPas s) Spindel 1, 60 rpm	pH-Wert	Härte nach König (s) nach 7 Tagen gemäß DIN 53 157
Bsp. 2	milchig-weiße Flüssigkeit	40	33	8,0	95
Bsp. 3	milchig-weiße Flüssigkeit	40	73	8,0	146
Bsp. 4	milchig-weiße Flüssigkeit	40	75	8,0	141
Bsp. 5	milchig-weiße Flüssigkeit	40	60	8,0	153
Bsp. 6	milchig-weiße Flüssigkeit	40	58	8,0	162
Bsp. 7	milchig-weiße Flüssigkeit	40	64	8,0	137
Bsp. 8	milchig-weiße Flüssigkeit	40	72	8,0	163
Alberdingk Boley UC100	milchig-weiße Flüssigkeit	42	50	7 - 8	90
Zeneca Resins Neo Pac E-121	milchig-weiße Flüssigkeit	35	70	8,0	135

Ansprüche

1. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit hoher Filmhärte,
dadurch gekennzeichnet,
5 daß sie die Umsetzungskomponenten
- (A) 3 bis 25 Gew.-% einer Polyol-Komponente bestehend aus
- (i) 2 bis 20 Gew.-% eines hochmolekularen Polyols mit
mindestens zwei gegenüber Polyisocyanaten reaktiven
Hydroxylgruppen und einer Molmasse von 500 bis
10 4000 Dalton,
- (ii) 0,5 bis 5 Gew.-% eines niedermolekularen Polyols mit
mindestens zwei gegenüber Polyisocyanaten reaktiven
Hydroxylgruppen und einer Molmasse von 50 bis 500
Dalton
- 15 (iii) 0,5 bis 3 Gew.-% eines niedermolekularen und
anionisch modifizierbaren Polyols mit mindestens zwei
gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-
gruppen sowie mindestens einer gegenüber
Polyisocyanaten inerten Carboxylgruppe und einer
20 Molmasse von 100 bis 200 Dalton,
- (B) 2 bis 20 Gew.-% einer Polyisocyanat-Komponente
bestehend aus einem oder mehreren Polyisocyanaten,
Polyisocyanat-Homologen und/oder Polyisocyanat-Derivaten
mit zwei oder mehreren aliphatischen und/oder aromatischen
25 Isocyanatgruppen,
- (C) gegebenenfalls 0 bis 6 Gew.-% einer Lösemittel-
Komponente bestehend aus
- (i) mindestens einem gegenüber Polyisocyanaten inerten
organischen Lösemittel, das nach der Herstellung der
30 Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion in dieser
verbleibt oder durch Destillation ganz oder teilweise
entfernt wird, und/oder

- 28 -

- (ii) mindestens einem gegenüber Polyisocyanaten inerten
Reaktivverdünner bestehend aus mindestens einer
gegenüber Polyisocyanaten inerten organischen
Verbindung mit einer oder mehreren radikalisch
polymerisierbaren Doppelbindungen,
- (D) 0,15 bis 1,5 Gew.-% einer Neutralisations-Komponente
bestehend aus mindestens einer anorganischen oder
organischen Base,
- (E) 0,1 bis 1 Gew.-% einer Kettenverlängerungs-Komponente
bestehend aus mindestens einem Polyamin mit zwei oder
mehr gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Aminogruppen,
- (F) 5 bis 40 Gew.-% einer Monomer-Komponente bestehend
aus mindestens einem Monomer mit einer oder mehreren
radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen,
- (G) 0,01 bis 1,5 Gew.-% einer radikalischen Initiator-
Komponente bestehend aus mindestens einem lipophilen
Radikal-Initiator
- sowie als Rest Wasser enthält.
2. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente (A) (i) lineare difunktionelle Polyester-Polyole
mit einer Molmasse von 1000 bis 4000 Dalton umfaßt.
3. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente (A) (i) difunktionelle Polyester-Polyole auf
Basis von Adipinsäure, 1,4-Butylenglykol und Ethylenglykol umfaßt.

4. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche
1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente (A) (ii) 1,4-Butylenglykol umfaßt.
- 5
5. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche
1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente (A) (ii) 1,4-Butylenglykol in Kombination mit
Trimethylolpropan umfaßt.
- 10
6. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche
1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente (A) (iii) eine Bishydroxyalkancarbonsäure
umfaßt.
- 15
7. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente (A) (iii) Dimethylolpropansäure umfaßt.
- 20
8. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche
1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente (B) Isophorondiisocyanat umfaßt.
- 25
9. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche
1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Lösemittel-Komponente (C) (i) hochsiedende und
hydrophile Verbindungen umfaßt.
- 30

- 30 -

10. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche
1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Lösemittel-Komponente (C) (i) N-Methylpyrrolidon umfaßt.
- 5 11. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche
1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Lösemittel Komponente (C) (ii) Polyethylenglykole mit einer
oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen
10 umfaßt.
12. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß die Lösemittel-Komponente (C) (ii)
Methoxypolyethylenglykolmethacrylate mit 2 bis 20
Ethylenglykoleinheiten umfaßt.
- 20 13. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche
1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Neutralisations-Komponente (D) Ammoniak, tertiäre Amine
und/oder Alkalihydroxide umfaßt.
- 25 14. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Neutralisations-Komponente (D) Triethylamin umfaßt.

- 31 -

15. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche
1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Kettenverlängerungs-Komponente (E) ein difunktionelles
primäres Amin umfaßt.
16. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach Anspruch 15,
dadurch gekennzeichnet,
daß das difunktionelle primäre Amin 1,2-Diaminoethan ist.
17. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche
1 bis 16,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente (E) 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 50
Gew.-%, an Dispergiermedium enthält.
18. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche
1 bis 17,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Feststoffgehalt des Polyurethan-Polymers bestehend aus
den Komponenten (A) bis (E) 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30
bis 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyurethan-
Dispersion beträgt.
19. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche
1 bis 18,
dadurch gekennzeichnet,
daß die mittlere Partikelgröße der Mizellen des Polyurethan-
Polymers bestehend aus den Komponenten (A) bis (E) 50 bis 500
nm, vorzugsweise 100 bis 200 nm, beträgt.

20. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche
1 bis 19,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Polyurethan-Polymer bestehend aus den Komponenten (A)
5 bis (E) eine mittlere Molmasse von 25 000 bis 100 000 Dalton
aufweist.
21. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche
1 bis 20,
10 **dadurch gekennzeichnet,**
daß die Komponente (F) aus Acrylsäure und deren Derivaten,
Methacrylsäure und deren Derivaten und/oder Styrol und dessen
Derivaten ausgewählt ist.
- 15 22. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche
1 bis 21,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente (F) Kombinationen von 75 bis 85 Gew.-%
Methylmethacrylat, 5 bis 15 Gew.-% n-Butylacrylat und
20 gegebenenfalls bis zu 20 Gew.-% an weiteren Monomeren enthält.
23. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche
1 bis 22,
dadurch gekennzeichnet,
25 daß die Komponente (F) eine Kombination aus 85 Gew.-%
Methylmethacrylat und 15 Gew.-% n-Butylacrylat oder eine
Kombination aus 75 Gew.-% Methylmethacrylat, 15 Gew.-% n-
Butylacrylat und 10 Gew.-% Styrol enthält.

- 33 -

24. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche
1 bis 23,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente (G) einen Radikal-Initiator mit einer oder
mehreren Azo- oder Peroxogruppen umfaßt.
25. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche
1 bis 24,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente (G) einen Radikal-Initiator umfaßt, der bei
einer Zerfallstemperatur innerhalb des Bereichs von 40 bis 120°C,
vorzugsweise von 70 bis 90°C eine Halbwertszeit von 1 Stunde
aufweist.
26. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche
1 bis 25,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente (G) 2,2'-Azobisisobutyronitril umfaßt.
27. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche
1 bis 26,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Feststoffgehalt des Polyurethan-Hybrid-Polymers 20 bis 60
Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das
Gesamtgewicht der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion beträgt.
28. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche
1 bis 27,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Verhältnis der anteiligen Feststoffgehalte aus Polyurethan-
Harz und Polymer-Harz 20 bis 80 zu 80 bis 20 Gew.-%,

- 34 -

vorzugsweise 40 bis 60 zu 60 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 50 zu 50 Gew.-% beträgt.

- 5 29. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 28,
dadurch gekennzeichnet,
daß die mittlere Partikelgröße der Mizellen des Polyurethan-Hybrid-Polymers 50 bis 500 nm, vorzugsweise 50 bis 250 nm, beträgt.
- 10 30. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 29,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Polyurethan-Hybrid-Polymer eine mittlere Molmasse von 25 000 bis 250 000 Dalton aufweist.
- 15 31. Verfahren zur Herstellung der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 30,
dadurch gekennzeichnet,
daß in der Reaktionsstufe (a) zunächst eine Polyurethan-Basis-Dispersion hergestellt wird wobei
- 20 (a1) 2 bis 20 Gew.-% der hochmolekularen Polyol-Komponente (A) (i), 0,5 bis 5 Gew.-% der niedermolekularen Polyol-Komponente (A) (ii) sowie 0,5 bis 3 Gew.-% des niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyols (A) (iii) mit 2 bis 20 Gew.-% der Polyisocyanat-Komponente (B)
- 25 gegebenenfalls in Gegenwart von 0 bis 6 Gew.-% der Lösemittel-Komponente (C) und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators zu einem Polyurethan-Prepolymer umgesetzt werden,
- 30 (a2) das Polyurethan-Prepolymer aus Stufe (a1) in das Dispergiermedium Wasser überführt und mit 0,15 bis 1,5

- 35 -

Gew.-% der Neutralisations-Komponente direkt oder indirekt neutralisiert wird und anschließend

- (a3) die Polyurethan-Prepolymer-Dispersion aus Stufe (a2) mit 0,1 bis 1 Gew.-% der Kettenverlängerungs-Komponente (E), die in vor der Zugabe entnommenen Anteilen des Dispergiermediums gelöst worden ist, umgesetzt wird, und dann in der Reaktionsstufe (b) eine Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion hergestellt wird, indem
- (b1) die Polyurethan-Basis-Dispersion aus Stufe (a3) mit einem vorgefertigten Gemisch aus 5 bis 40 Gew.-% der Monomer-Komponente (F) und 0,01 bis 1,5 Gew.-% der Initiator-Komponente (G) versetzt wird und anschließend
- (b2) durch den thermischen Zerfall der Komponente (G) eine radikalische Polymerisation der Komponente (F) innerhalb der Mizellen der Polyurethan-Basis-Dispersion durchgeführt wird.

32. Verfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet,

daß die Reaktionsstufe (a1) bei einer Temperatur von 60 bis 120°C, vorzugsweise bei 80 bis 100°C durchgeführt wird.

33. Verfahren nach Anspruch 31 oder 32, dadurch gekennzeichnet,

daß das NCO/OH-Equivalent-Verhältnis der Komponenten (A) und (B) in Reaktionsstufe (a1) auf einen Wert von 1,2 bis 2,0 vorzugsweise 1,4 bis 1,8 eingestellt wird.

34. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 33, dadurch gekennzeichnet,

daß man die Reaktionsstufe (a1) in Gegenwart von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Komponenten (A), (B) und (C) eines für

- 36 -

Polyadditionsreaktionen an Polyisocyanaten geeigneten Katalysators durchführt.

35. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 34,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine indirekte Neutralisation der Komponente (A) (iii) erfolgt,
wobei in Schritt (a2) ein die Neutralisations-Komponente (D)
enthaltendes Dispergiermedium verwendet wird.
36. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 34,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine direkte Neutralisation der Komponente (A) (iii) erfolgt,
wobei die Neutralisations-Komponente bereits nach Reaktionsstufe
(a1) in das Polyurethan-Prepolymer eingeührt wird.
37. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 36,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Reaktionsstufe (a2) bei einer Temperatur von 30 bis 60°C,
vorzugsweise bei 40 bis 50°C, durchgeführt wird.
38. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 37,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente (D) in einer solchen Menge zugegeben wird,
daß der Neutralisationsgrad bezogen auf die freien
Carboxylgruppen des Polyurethan-Prepolymers bei 70 bis 100
Equivalent-%, vorzugsweise bei 90 und 100 Equivalent-% liegt.
39. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 38,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Reaktionsstufe (a3) bei einer Temperatur von 20 bis 60°C,
insbesondere bei 30 bis 50°C, durchgeführt wird.

- 37 -

40. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 39,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente (E) in der Reaktionsstufe (a3) gelöst im
Dispergiermedium zugesetzt wird.
- 5
41. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 40,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente (E) in einer solchen Menge eingesetzt wird,
daß der Kettenverlängerungsgrad bezogen auf die freien
Isocyanatgruppen des Polyurethan-Prepolymers bei 50 bis 100
10 Equivalent-%, vorzugsweise bei 60 bis 90 Equivalent-% liegt.
42. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 41,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß die Reaktionsstufe (b1) bei einer Temperatur von 15 bis 35°C,
vorzugsweise bei 20 bis 30°C, durchgeführt wird.
43. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 42,
dadurch gekennzeichnet,
20 daß das Initiator/Monomer-Molverhältnis der Komponenten (F) und
(G) im Bereich von 0,001 bis 0,05 mol-%, vorzugsweise auf 0,008
mol-%, eingestellt wird.
44. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 43,
dadurch gekennzeichnet,
25 daß die Reaktionsstufe (b2) bei einer Temperatur durchgeführt
wird, die innerhalb eines Bereichs von $\pm 10^\circ\text{C}$ bezogen auf die
Temperatur liegt, bei der die Komponente (G) eine Halbwertszeit
von 1 Stunde aufweist.
- 30

- 38 -

45. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 44,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Reaktionsstufe (b2) bei einer Temperatur von $80 \pm 10^\circ\text{C}$
bei Verwendung von 2,2'-Azobisisobutyronitril als Komponente (G)
5 durchgeführt wird.
46. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 45,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Emulsionspolymerisation in der Reaktionsstufe (b2) ohne
10 weitere Emulgatoren durchgeführt wird.
47. Verwendung der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen nach
einem der Ansprüche 1 bis 30 als Bindemittel für ein- oder
zweikomponentige Lacke, Versiegelungen, Verklebungen und
15 Beschichtungen der Oberflächen von mineralischen Baustoffen,
wie z.B. Beton, Holz und Holzwerkstoffen, Metall und
Kunststoffen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/08132

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/08 C08G18/66 C08F283/00 C09D175/06 C08G18/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08F C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>EP 0 309 113 A (ICI AMERICA INC) 29 March 1989 (1989-03-29)</p> <p>page 2, line 19 - line 31 page 5, line 8 -page 6, line 38 example 1</p> <p>---</p> <p>-/--</p>	<p>1,6,7,9, 10, 13-15, 17,21, 24,27, 28, 31-33, 35, 38-42, 46,47</p>

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 January 2000

Date of mailing of the international search report

04/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. tional Application No

PCT/EP 99/08132

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	<p>DE 197 22 862 C (BASF COATINGS AG) 14 January 1999 (1999-01-14)</p> <p>column 2, line 13 - line 56 column 7, line 11 - line 51 column 10, line 15 - line 25 example 1</p>	<p>1, 2, 6, 7, 13-15, 18, 24, 25, 27, 28, 47</p>
A	<p>EP 0 350 157 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 10 January 1990 (1990-01-10)</p> <p>page 2, line 30 - page 3, line 6 page 5, line 15 - line 22 example 7; tables 3, 4</p>	<p>1-3, 6, 7, 13, 15, 18, 21, 24, 27, 31-33, 35, 37-40, 47</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. J. Application No

PCT/EP 99/08132

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0309113	A	29-03-1989	CA 1337309 A	10-10-1995
			DE 3882631 A	02-09-1993
			DE 3882631 T	04-11-1993
			ES 2058296 T	01-11-1994
			JP 1168756 A	04-07-1989
			JP 2725796 B	11-03-1998
			MX 169505 B	08-07-1993
			US 4927876 A	22-05-1990
DE 19722862	C	14-01-1999	WO 9854266 A	03-12-1998
EP 0350157	A	10-01-1990	JP 1301761 A	05-12-1989
			JP 2684678 B	03-12-1997
			JP 1301762 A	05-12-1989
			JP 2684679 B	03-12-1997
			DE 68904485 T	20-05-1998
			US 5141983 A	25-08-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08132

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/08 C08G18/66 C08F283/00 C09D175/06 C08G18/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08F C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>EP 0 309 113 A (ICI AMERICA INC) 29. März 1989 (1989-03-29)</p> <p>Seite 2, Zeile 19 - Zeile 31 Seite 5, Zeile 8 -Seite 6, Zeile 38 Beispiel 1</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	<p>1,6,7,9, 10, 13-15, 17,21, 24,27, 28, 31-33, 35, 38-42, 46,47</p>

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besondere bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Januar 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/02/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08132

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	DE 197 22 862 C (BASF COATINGS AG) 14. Januar 1999 (1999-01-14) Spalte 2, Zeile 13 - Zeile 56 Spalte 7, Zeile 11 - Zeile 51 Spalte 10, Zeile 15 - Zeile 25 Beispiel 1 -----	1,2,6,7, 13-15, 18,24, 25,27, 28,47
A	EP 0 350 157 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 10. Januar 1990 (1990-01-10) Seite 2, Zeile 30 -Seite 3, Zeile 6 Seite 5, Zeile 15 - Zeile 22 Beispiel 7; Tabellen 3,4 -----	1-3,6,7, 13,15, 18,21, 24,27, 31-33, 35, 37-40,47

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08132

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0309113 A	29-03-1989	CA 1337309 A	10-10-1995
		DE 3882631 A	02-09-1993
		DE 3882631 T	04-11-1993
		ES 2058296 T	01-11-1994
		JP 1168756 A	04-07-1989
		JP 2725796 B	11-03-1998
		MX 169505 B	08-07-1993
		US 4927876 A	22-05-1990
DE 19722862 C	14-01-1999	WO 9854266 A	03-12-1998
EP 0350157 A	10-01-1990	JP 1301761 A	05-12-1989
		JP 2684678 B	03-12-1997
		JP 1301762 A	05-12-1989
		JP 2684679 B	03-12-1997
		DE 68904485 T	20-05-1998
		US 5141983 A	25-08-1992